

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005955

International filing date: 29 March 2005 (29.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-110507
Filing date: 02 April 2004 (02.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 4 月 2 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 1 0 5 0 7

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 1 1 0 5 0 7
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): 出光興産株式会社

2 0 0 5 年 4 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



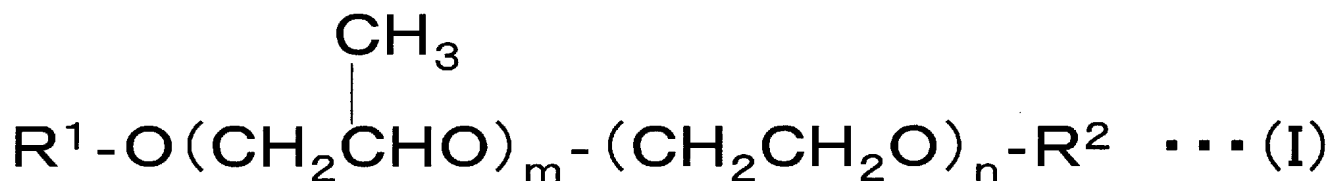
【書類名】	特許願
【整理番号】	IK9403
【提出日】	平成16年 4月 2日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	C10M105/38 C10M107/34
【発明者】	
【住所又は居所】	千葉県市原市姉崎海岸 2 4 番地 4
【氏名】	時合 健生
【特許出願人】	
【識別番号】	000183646
【氏名又は名称】	出光興産株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100078732
【弁理士】	
【氏名又は名称】	大谷 保
【選任した代理人】	
【識別番号】	100081765
【弁理士】	
【氏名又は名称】	東平 正道
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	003171
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	要約書 1
【包括委任状番号】	0000937
【包括委任状番号】	0000761

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

(A) 炭素数 1 ～ 8 の炭化水素化合物を主成分とする冷媒、(B) 下記一般式 (I)

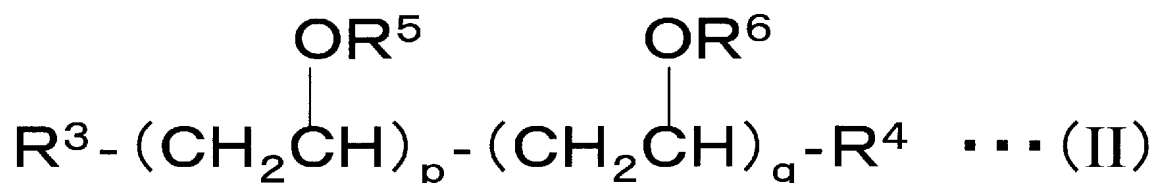
【化 1】



(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ水素原子、炭素数 1 ～ 18 の炭化水素基又は炭素数 2 ～ 18 のアシル基を示し、 R^1 及び R^2 は同時に水素原子ではない。 m 及び n は、それぞれ 1 以上の整数であり、 $n/(m+n)$ は 0.4 を越える。)

で表されるポリアルキレングリコールエーテル類、及び／又は下記一般式 (II)

【化 2】



(式中、 R^3 及び R^4 はそれぞれ水素原子、炭素数 1 ～ 18 の炭化水素基又は炭素数 2 ～ 18 のアシル基を示す。 R^5 は炭素数 1 ～ 4 の炭化水素基、 R^6 は炭素数 2 ～ 4 の炭化水素基を示し、 R^6 で示される炭化水素基の炭素数は R^5 で示される炭化水素基の炭素数よりも大きい。 p は 1 以上の整数であり、 q は 0 又 1 以上の整数である。)

で表されるポリビニルエーテル類からなる基油を含有し、かつ以下の要件を満足する冷凍機油組成物。

(イ) 40℃、1.2 MPa における (B) 基油に対する (A) 冷媒の溶解度が 40 質量 % 以下である

(ロ) 90℃、2.3 MPa における冷凍機油組成物の溶解粘度が 0.1 mm²/s 以上である

【請求項 2】

前記一般式 (II) において、 $p/(p+q)$ が 0.1 以上である請求項 1 に記載の冷凍機油組成物。

【請求項 3】

前記一般式 (II) において、 R^5 がメチル基である請求項 2 に記載の冷凍機油組成物。

【請求項 4】

(イ) 40℃、1.2 MPa における (B) 基油に対する (A) 冷媒の溶解度が 2 ～ 40 質量 % である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の冷凍機油組成物。

【請求項 5】

(イ) 40℃、1.2MPaにおける(B)基油に対する(A)冷媒の溶解度が2～30質量%である請求項4に記載の冷凍機油組成物。

【請求項6】

(イ) 40℃、1.2MPaにおける(B)基油に対する(A)冷媒の溶解度が5～25質量%である請求項5に記載の冷凍機油組成物。

【請求項7】

(ロ) 90℃、2.3MPaにおける冷凍機油組成物の溶解粘度が、 $0.5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上である請求項1～6のいずれかに記載の冷凍機油組成物。

【請求項8】

(B)基油の重量平均分子量(Mw)が、500以上である請求項1～7のいずれかに記載の冷凍機油組成物。

【請求項9】

(B)基油の酸素原子含有量が、10質量%以上である請求項1～8のいずれかに記載の冷凍機油組成物。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 冷凍機油組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、冷凍機油組成物に関し、特に炭化水素化合物を主成分とする冷媒を用いる冷凍機油組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

圧縮型冷凍機は、一般に圧縮機、凝縮器、膨張弁、蒸発器から構成され、冷媒と潤滑油の混合液体がこの密閉された系内を循環する構造となっている。このような圧縮型冷凍機においては、装置の種類にもよるが、一般に、圧縮機内では50℃以上の温度に、冷却器内では-40℃程度の温度となるので、通常-40～+50℃の範囲の温度にさらされる条件下であっても、冷媒と潤滑油が、少なくともその一部が相溶状態となり、冷凍機の可動部分を潤滑し、循環する必要がある。

従来、圧縮型冷凍機の冷媒としては、ジクロロフルオロメタン（R-12）やクロロフルオロメタン（R-22）などが多く用いられ、また潤滑油としては、種々の鉱油や合成油が用いられてきた。しかし、R-12やR-22などのクロロフルオロカーボン、オゾン層を破壊するなど環境汚染をもたらすおそれがあることから、最近ではオゾン層を破壊するおそれが少ない水素含有フロン化合物、特に1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（R-134a）が注目されてきた。

しかしながら、これらの水素含有フロン化合物は、地球温暖化への影響が懸念され、このような問題のない自然系冷媒が見直され、その一つとして炭化水素系の冷媒が検討されつつある。

【0003】

炭化水素系冷媒を圧縮型冷凍機の冷媒として用いた場合に、潤滑油として従来一般的に使用されている鉱油やアルキルベンゼンを使用すると、基油に冷媒が完全に溶解するために、基油の粘度の減少が起り、潤滑性能が不足する。その結果、耐摩耗性が不十分となり、またシール性が悪化して、長期間にわたっての安定使用が困難になる等の結果となる。

また、炭化水素系の冷媒は可燃性があり、外部に漏洩した場合の影響を少なくするとの観点から、冷凍システムに使用する冷媒封入量を抑制することが検討されているが、冷凍機油に溶解した状態で存在する冷媒は、冷却作用が低下することから、潤滑油中への溶解分を考慮すると、ある程度多量の冷媒を含有させることが必要であり、冷媒含有量の削減が大きな問題となっていた。

以上のように、炭化水素系冷媒を用いる場合には、潤滑油は冷凍機内を循環し、冷凍機の可動部分を潤滑することができる範囲で、ある程度の相溶性を有していなければならない、一方で炭化水素系冷媒の使用量を削減するとの観点からは、該相溶性はなるべく小さいものが求められていた。

【0004】

上記問題点に鑑み、炭化水素系冷媒を用いる場合の冷凍機油が、種々提案されており、例えばポリエチレングリコールタイプのもの、ポリプロピレングリコールタイプのもの、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールの共重合タイプのもの、及びポリビニルエーテルタイプのものから選ばれる少なくとも1種からなる冷凍機油が開示されている（特許文献1、特許請求の範囲参照）。

しかしながら、特許文献1には、上記ポリアルキレングリコール油等について、炭化水素系冷媒用として効果を奏する末端の構造や、分子量等の記載が一応はあるものの、実際にこれらを炭化水素系冷媒とともに潤滑油として使用した場合に、冷媒との相互溶解度、及び冷媒が溶解した場合の潤滑油が効果を示す指標である溶解粘度等については一切開示がなく、効果を有する範囲が実証されていない。

また、ポリアルキレングリコール油に関しては、ポリエチレングリコールとポリプロピ

レングリコールの共重合タイプのものにおいて、末端の構造と、エチレングリコール単位（以下「E O」という）とプロピレングリコール単位（以下「P O」という）の比率の相関に着目した出願を、本出願人がなしている（特許文献２、特許請求の範囲参照）。

【０００５】

【特許文献１】特開平１１－３４９９７０号公報

【特許文献２】特開平１０－１５８６７１号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

本発明は、前記の課題を解決するためになされたものであり、上記特許文献２に開示される発明をさらに改良したものである。すなわち、炭化水素系冷媒を主成分とする冷媒を用いた冷凍機油組成物であって、冷凍機油と炭化水素系冷媒の相互の溶解性が適当であり、冷凍機油の潤滑が十分に行われ、かつ炭化水素系冷媒の使用量が従来のものより少なくても、十分に冷却することのできる冷凍機油組成物を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

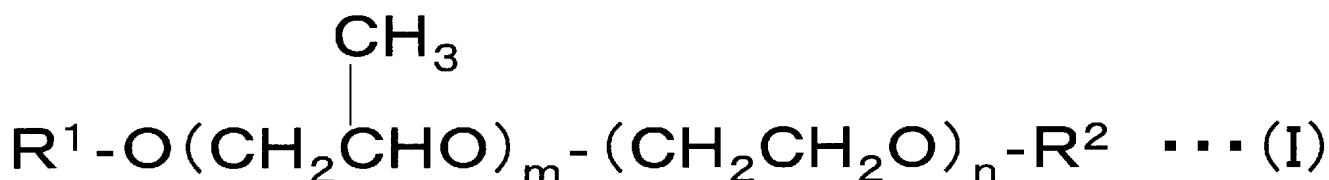
本発明者は、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、基油として、特定の構造を有するポリアルキレングリコールエーテル類及び／又はポリビニルエーテル類を用いることで、炭化水素系冷媒と適度な相溶性を実現することができ、また該冷凍機油の構造を制御して、基油に対する冷媒の溶解度、及び基油と冷媒で構成される冷凍機油組成物の溶解粘度をある範囲にすることによって、前記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成したものである。

【０００８】

すなわち、本発明は、

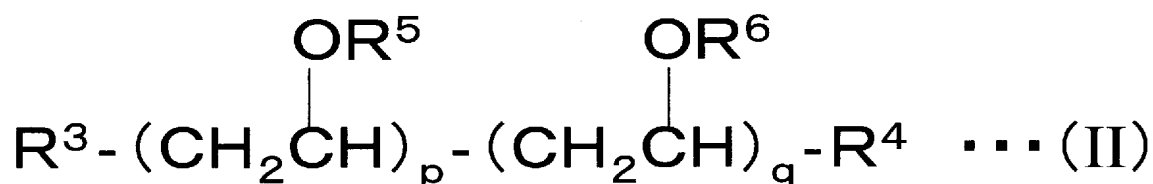
（１）（Ａ）炭素数１～８の炭化水素化合物を主成分とする冷媒、（Ｂ）下記一般式（Ⅰ）

【化１】



（式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ水素原子、炭素数１～１８の炭化水素基又は炭素数２～１８のアシル基を示し、 R^1 及び R^2 は同時に水素原子ではない。 m 及び n は、それぞれ１以上の整数であり、 $n/(m+n)$ は０．４を越える。）

で表されるポリアルキレングリコールエーテル類、及び／又は下記一般式（Ⅱ）



(式中、 R^3 及び R^4 はそれぞれ水素原子、炭素数1～18の炭化水素基又は炭素数2～18のアシル基を示す。 R^5 は炭素数1～4の炭化水素基、 R^6 は炭素数2～4の炭化水素基を示し、 R^6 で示される炭化水素基の炭素数は R^5 で示される炭化水素基の炭素数よりも大きい。 p は1以上の整数であり、 q は0又1以上の整数である。)

で表されるポリビニルエーテル類からなる基油を含有し、かつ以下の要件を満足する冷凍機油組成物、

(イ) 40℃、1.2 MPaにおける(B)基油に対する(A)冷媒の溶解度が40質量%以下である

(ロ) 90℃、2.3 MPaにおける冷凍機油組成物の溶解粘度が0.1 mm²/s以上である

(2) 前記一般式(II)において、 $p/(p+q)$ が0.1以上である上記(1)に記載の冷凍機油組成物、

(3) 前記一般式(II)において、 R^5 がメチル基である上記(2)に記載の冷凍機油組成物、

(4) (イ) 40℃、1.2 MPaにおける(B)基油に対する(A)冷媒の溶解度が2～40質量%である上記(1)～(3)のいずれかに記載の冷凍機油組成物、

(5) (イ) 40℃、1.2 MPaにおける(B)基油に対する(A)冷媒の溶解度が2～30質量%である上記(4)に記載の冷凍機油組成物、

(6) (イ) 40℃、1.2 MPaにおける(B)基油に対する(A)冷媒の溶解度が5～25質量%である上記(5)に記載の冷凍機油組成物、

(7) (ロ) 90℃、2.3 MPaにおける冷凍機油組成物の溶解粘度が、0.5 mm²/s以上である上記(1)～(6)のいずれかに記載の冷凍機油組成物、

(8) (B)基油の重量平均分子量(Mw)が、500以上である上記(1)～(7)のいずれかに記載の冷凍機油組成物、及び

(9) (B)基油の酸素原子含有量が、10質量%以上である上記(1)～(8)のいずれかに記載の冷凍機油組成物、

を提供するものである。

【発明の効果】

【0009】

本発明の冷凍機油組成物によれば、冷凍機油と炭化水素系冷媒の相互の溶解性が適当であり、冷凍機油による潤滑が十分に行われ、かつ炭化水素系冷媒の使用量が従来のものより少なくとも、十分に冷却することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の冷凍機油組成物は、(A)炭素数1～8の炭化水素化合物を主成分とする冷媒を含有するものである。本発明において用いられる(A)成分(冷媒)の主成分である炭化水素化合物の炭素数は1～8であり、好ましくは1～5、さらに好ましくは3～5である。炭素数が9以上であると沸点が高くなりすぎ冷媒としては好ましくない。本発明に用

いられる炭化水素化合物の例としては、メタン，エタン，エチレン，プロパン，シクロプロパン，プロピレン，*n*－ブタン，イソブタン，*n*－ペンタン，イソペンタンなどを挙げることができる。

これらの炭化水素化合物は１種を単独で用いてもよく、また２種以上を混合して用いてもよい。また、炭化水素化合物だけで冷媒としてもよいし、炭化水素化合物に R－134a 等のハイドロフルオロカーボン，エーテル，CO₂などの他の冷媒を混合したものも使用することができる。

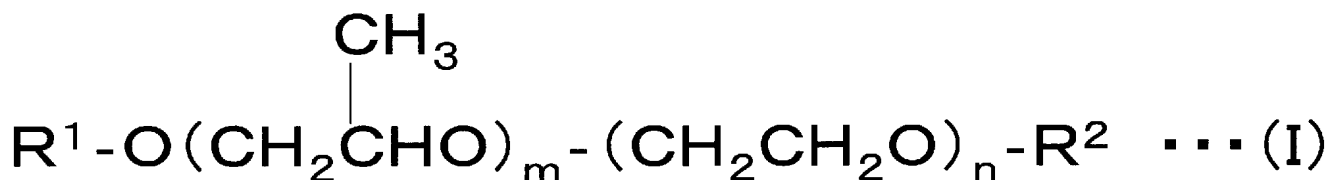
なお、本発明において、主成分とは５０質量％以上を含有する場合をいう。

【００１１】

本発明の冷凍機油組成物は、（Ｂ）基油として、下記一般式（Ｉ）

【００１２】

【化３】

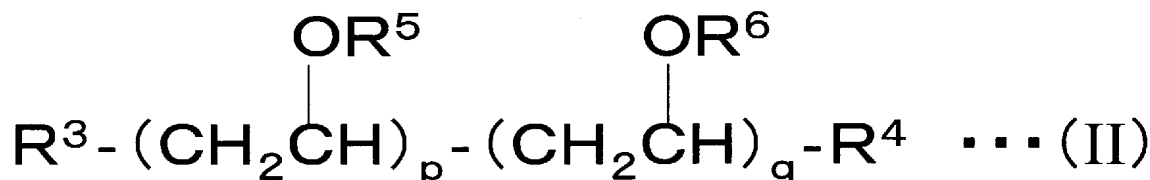


【００１３】

で表されるポリアルキレングリコールエーテル類、及び／又は下記一般式（II）

【００１４】

【化４】



【００１５】

表されるポリビニルエーテル類を含有するものである。

一般式（I）において、R¹及びR²はそれぞれ水素原子、炭素数１～１８の炭化水素基又は炭素数２～１８のアシル基を示し、それぞれ同一でも異なってもよいが、R¹及びR²は同時に水素原子ではない。R¹及びR²が同時に水素原子であると、潤滑性及び安定性が低いという不都合がある。

【００１６】

上記一般式（I）のR¹、R²における炭素数１～１８の炭化水素基又は炭素数２～１８のアシル基は、直鎖状，分岐鎖状，環状のいずれであってもよい。該炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*－プロピル基、*i*－プロピル基、*n*－ブチル基、*i*－ブチル基、*sec*－ブチル基、*tert*－ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基、各種ウンデシル基、各

種ドデシル基、各種トリデシル基、各種テトラデシル基、各種ペンタデシル基、各種ヘキサデシル基、各種オクタデシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ジメチルフェニル基、ベンジル基、各種メチルベンジル基等の芳香族基などを挙げることができる。また炭素数2～18のアシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、ベンゾイル基などを挙げることができる。

これらの炭化水素基又はアシル基の炭素数が18を超えると、冷媒である炭化水素との相溶性が著しくよくなり、炭化水素が任意の割合で完全に溶解するようになる。以上の観点から、上記一般式（I）の R^1 、 R^2 は炭素数1～6のアルキル基が最も好ましい。

【0017】

上記一般式（I）の繰り返し単位であるPOとEOのモル比率は、POの繰り返し数をm、EOの繰り返し数をnとした場合に、m及びnがそれぞれ1以上の整数であって、 $n/(m+n)$ が0.4を越えるものであることを必須とする。この条件を満足することによって、炭化水素系冷媒との適度な相溶性が確保される。また、ここでPOとEOは、上記mとnの関係为满足するものであれば、ブロック体でもランダム体でもよい。

本発明の冷凍機油組成物においては、基油として上記一般式（I）のポリアルキレングリコールエーテルを1種単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0018】

次に、一般式（II）において、 R^3 及び R^4 はそれぞれ水素原子、炭素数1～18の炭化水素基又は炭素数2～18のアシル基を示し、それぞれ同一でも異なってもよい。好ましくは、 R^3 及び R^4 がともに水素原子である。

上記一般式（II）の R^3 及び R^4 における炭素数1～18の炭化水素基又は炭素数2～18のアシル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。炭素数1～18の炭化水素基又は炭素数2～18のアシル基の具体例としては、 R^1 及び R^2 で挙げたものと同様である。これらの炭化水素基又はアシル基の炭素数が18を超えると、冷媒である炭化水素との相溶性が著しくよくなり、炭化水素が任意の割合で完全に溶解するようになる。炭化水素基又はアシル基の中では、炭素数1～6のアルキル基が好ましい。

【0019】

次に、 R^5 は炭素数1～4の炭化水素基、 R^6 は炭素数2～4の炭化水素基を示し、 R^6 で示される炭化水素基の炭素数は、 R^5 で示される炭化水素基の炭素数よりも大きい。 R^5 と R^6 の組合せは種々あり、例えば R^5 がメチル基の場合には、 R^6 はエチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基であり、特に R^5 がメチル基、 R^6 がエチル基の組合せが最も好ましい。

R^5 を側鎖にもつ繰り返し単位の数pと、 R^6 を側鎖にもつ繰り返し単位の数qは、pが1以上の整数であり、qが0又は1以上の整数である。また、 $p/(p+q)$ は0.1以上であることが好ましい。

特に、 R^5 がメチル基であり、 R^6 が炭素数2～4の炭化水素基であり、 $p/(p+q)$ が0.1以上であることが好ましい。この条件を満足することにより、炭化水素系冷媒との適度な相溶性が確保される。以上の観点から、 R^5 がメチル基であり、 R^6 が炭素数2～4の炭化水素基の場合の $p/(p+q)$ は0.5以上であることがさらに好ましい。なお、 R^5 を側鎖にもつ繰り返し単位と、 R^6 を側鎖にもつ繰り返し単位は、ランダム共重合体であっても、ブロック共重合体であってもよい。

本発明の冷凍機油組成物においては、基油として上記一般式（II）のポリビニルエーテルを1種単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。

また、本発明の冷凍機油組成物の（B）基油として、上記一般式（I）のポリアルキレングリコールエーテルと、上記一般式（II）のポリビニルエーテルを混合して使用することもできる。

【0020】

次に、本発明において、(B)成分の基油は、その重量平均分子量(Mw)が500以上であることが好ましい。重量平均分子量が500以上であると、潤滑に際し、必要な粘度を十分得ることができる。以上の観点から、分子量は700以上であることが好ましい。一方、低温時の粘性抵抗を考慮すると重量平均分子量は、500以下が好ましい。

また、本発明において、(B)成分の基油は、100℃における動粘度が $2 \sim 200 \text{ mm}^2/\text{s}$ であることが好ましい。動粘度が $2 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であると、十分なシール性が得られるとともに、十分な潤滑性能が確保される。また、 $200 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であると、低温時の粘性抵抗が大きくなり過ぎることがなく、トルク増大による起動不能等の問題を生じない。このような観点から、100℃における動粘度の範囲は $5 \sim 100 \text{ mm}^2/\text{s}$ であることが好ましい。

さらに、本発明において、(B)成分の基油は、基油中の酸素原子含有量が、10質量%以上であることが好ましい。基油に一定量以上の酸素含有量を与えることで、(B)基油に極性を付与し、(A)炭化水素系冷媒との相溶性を制御するものである。基油中の酸素原子含有量が10質量%以上であると、後述する(B)基油に対する(A)冷媒の溶解度を好ましい範囲にコントロールすることができる。また、該溶解度が後述する範囲であれば、基油中の酸素原子含有量の上限値は特に制限されないが、適度な冷凍機油と炭化水素冷媒の相溶性を考慮すると、基油中の酸素原子含有量は、30質量%以下であることが好ましい。

【0021】

本発明の冷凍機油組成物において、(A)炭化水素系冷媒と(B)基油の使用量については、(A)成分/(B)成分の質量比で $10/90 \sim 99/1$ の範囲にあることが好ましい。(A)成分/(B)成分の質量比が $10/90$ 以上である場合には十分な冷凍能力が得られ、また(A)成分/(B)成分の質量比が $99/1$ 以下であれば、十分な潤滑性能を得ることができる。このような観点から、上記(A)成分/(B)成分の質量比は、 $95/5 \sim 30/70$ の範囲にあるのがさらに好ましい。

【0022】

本発明の冷凍機油組成物は、40℃、1.2MPaにおける(B)基油に対する(A)冷媒の溶解度が40質量%以下であることを必須とする。冷媒の溶解度が40質量%を超えると、冷凍に必要な冷媒の絶対量を多くする必要性が生じてしまう。

また、冷媒の溶解度の下限值については、冷凍機内での潤滑が十分行える範囲で特に限定されないが、通常2質量%以上であることが好ましく、従って、冷媒の含有量及び潤滑性能を両立するとの観点から、40℃、1.2MPaにおける(B)基油に対する(A)冷媒の溶解度は、 $2 \sim 40$ 質量%であることが好ましい。また、同様の観点から該溶解度は、30質量%以下であることがさらに好ましく、 $5 \sim 25$ 質量%であることが特に好ましい。

【0023】

次に、本発明の冷凍機油組成物は、90℃、2.3MPaにおける溶解粘度が $0.1 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であることを必須とする。溶解粘度が $0.1 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であると、冷凍機の系内を循環し、冷凍機内の可動部分を潤滑するのに十分な粘度となる。以上の観点から、90℃、2.3MPaにおける溶解粘度は、 $0.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であることがより好ましい。また、溶解粘度の上限については、低温時の粘性抵抗を考慮すると、 $20 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることが好ましい。

【0024】

本発明の冷凍機油組成物は、適度に(A)炭化水素系冷媒と(B)基油が相溶しており、(A)成分/(B)成分の質量比が、 $5/95 \sim 95/5$ (油分率 $5 \sim 95\%$)である場合に、 $-50 \sim 50$ ℃の範囲で、(A)炭化水素系冷媒と(B)基油が、二層に分離していることが好ましい。

【0025】

本発明の冷凍機油組成物には、必要に応じ公知の各種の添加剤、トリクレジルホスフェート(TCP)などのリン酸エステルやトリスノニルフェニルホスファイトなどの亜リン

酸エステルなどの極圧剤；フェノール系、アミン系の酸化防止剤；フェニルグリシジルエーテル、シクロヘキセンオキシド、エポキシ化大豆油などの安定剤；ベンゾトリアゾールやその誘導体などの銅不活性化剤；シリコーン油やフッ化シリコーン油などの消泡剤などを適宜配合することができる。さらに、耐荷重添加剤、塩素捕捉剤、清浄分散剤、粘度指数向上剤、油性剤、防錆剤、腐食防止剤、流動点降下剤等を所望に応じて添加することができる。これらの添加剤は、通常本発明の冷凍機油組成物中に、0.5～10質量%の量で含有される。

【0026】

本発明の潤滑油組成物は、種々の冷凍機に使用可能である。特に、圧縮型冷凍機の圧縮式冷凍サイクルに適用でき、圧縮機－凝縮器－膨張弁－蒸発器からなる通常の圧縮式冷凍サイクルに好ましく適用できる。

【実施例】

【0027】

次に、実施例及び比較例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

（物性測定方法及び評価方法）

（1）動粘度

JIS K 2283－1983に準じ、ガラス製毛管式粘度計を用いて、温度40℃及び100℃の動粘度を測定した。

（2）密度

JIS K 2249に準じ測定した。

（3）重量平均分子量

ゲル浸透クロマトグラフィ（GPC）法により測定した。用いた装置はJASCO社製「CO－2055」、カラムとしてはJASCO社製「LF404」と「KF606M」を連結させたものを使用した。

（4）酸素原子含有量

元素分析により、炭素（C）、水素（H）、窒素（N）の量を測定し、総重量より差し引いて算出した。

（5）冷媒溶解度

ガラス製耐圧容器に所定量の供試油及び冷媒を封入し、温度を室温から120℃付近まで昇温した。冷媒を溶解した供試油の体積及びその時の圧力から、計算により温度／圧力／溶解度曲線を作成した。この溶解度曲線から40℃、1.2MPaでの、供試油に対する冷媒の溶解度（質量%）を算出した。

（6）二層分離温度

耐圧ガラス容器に、供試油の量が3質量%となるように、供試油及び冷媒を採取した。次いで、恒温槽中で、相溶性について、室温から－50℃まで徐々に冷却し、相分離が始まる温度を、光学センサーを用いて測定した。また、室温から＋50℃まで徐々に昇温し、同様に相分離が始まる温度を、光学センサーを用いて測定した。

（7）溶解粘度

所定量の供試油及び冷媒を入れた耐圧ガラス容器内にて、圧力2.3MPa、温度－90℃の条件下、粘度計を用いて測定した。

（8）潤滑性試験

冷媒10g及び供試油40gについて、密閉型ブロックオンリング試験機を用い、荷重100kgf、回転数100rpm、室温にて60分試験を行い、その摩耗幅を測定した。

【0028】

製造例1（ポリアルキレングリコールエーテル）

攪拌機、液導入管を取り付けた200ミリリットルステンレス鋼製オートクレーブに、粉末状ナトリウムメトキシド3.0g（0.056mol）を加えて密閉し、105℃に加熱し、攪拌下にプロピレンオキシド100gを液導入管より10時間かけてオートクレー

ブに圧入した。オートクレーブを室温まで冷却した後、さらに氷水中で冷却しながらヨウ化メチル 19 g (0.13 モル) を加えた。攪拌下にオートクレーブを 90℃ まで徐々に加熱した後、90℃ で 4 時間反応させた。反応混合物をガラス製 300 ミリリットルフラスコに移し、減圧下に加熱してトルエンを留去した後、遠心分離により析出したヨウ化ナトリウムを除去した。液に水 100 ミリリットル、メタノール 200 ミリリットルを加えて溶解した後、溶液を陽イオン交換樹脂 200 ミリリットル、次いで陰イオン交換樹脂 200 ミリリットルのカラムを通した。溶媒を留去後、真空ポンプ減圧下 (13.3 Pa (0.1 mmHg))、100℃、1 時間加熱して目的とするポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル (平均分子量 870) 93 g を得た。

【0029】

製造例 2 及び 3 (ポリアルキレングリコールエーテル)

プロピレンオキシド 100 g に代えて、第 1 表に記載する量のプロピレンオキシドとエチレンオキシドの混合物を、オートクレーブに圧入したこと以外は、製造例 1 と同様にして、ポリアルキレングリコールエーテルを製造した。各製造例における冷凍機油の構造及び物性について、第 1 表に示す。

【0030】

【表 1】

第 1 表

		製造例 1	製造例 2	製造例 3
原料 (g)	エチレンオキシド	0	40	70
	プロピレンオキシド	100	60	30
n/(m+n)		0	0.4	0.7
動粘度 (mm ² /s)	40℃	44.0	47.8	73.1
	100℃	9.6	10.9	16.0
粘度指数		211	227	234
密度 (15℃) (g/cm ³)		0.994	1.031	1.074
重量平均分子量		870	1090	1360
酸素原子含有量 (質量%)		36	32	30

【0031】

製造例 4 (ポリビニルエーテル)

特開平 6-128184 号公報の実施例 3 に記載される方法に準拠して、以下のように製造した。

(1) 触媒調製

(1-1) 触媒調製例 1

ラネーニッケル (川研ファインケミカル社製、商品名「M300T」) 100 g (含水状態) をフラスコに取り、無水エタノール 100 g を加えてよく混合した。その後、静置してラネーニッケルを沈降させ、デカンテーションにより上澄み液を除去した。フラスコ

内に残ったラネーニッケルに対し、上記の操作を5回行った。

(1-2) 触媒調製例2

ゼオライト（東ソー社製，商品名「HSZ330HUA」）20gを100mlのナス型フラスコに入れ、150℃の油浴につけ、油回転式の真空ポンプで1時間減圧状態にした。室温まで冷却後、乾燥窒素で常圧にした。

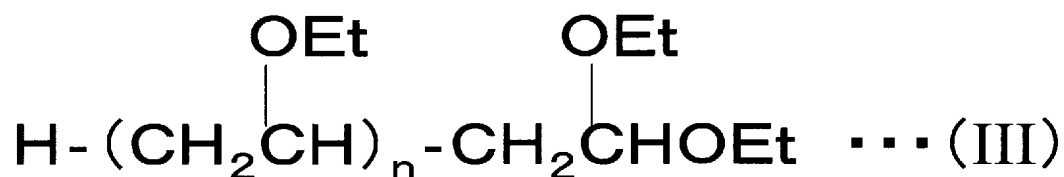
【0032】

(2) 原料の調製

滴下ロート、冷却管および攪拌機を取り付けた5リットルのガラスフラスコにトルエン1000g、アセトアルデヒドジエチルアセタール500gおよび三フッ化硼素ジエチルエーテル錯体5.0gを入れた。滴下ロートにエチルビニルエーテル2500gを入れ、2時間30分かけて滴下し、氷水浴で冷却しながら約25℃に保持した。滴下終了後5分間攪拌し、反応混合物を洗浄槽中に移し、5%水酸化ナトリウム水溶液1000mlで3回洗浄し、さらに水1000mlで3回洗浄した。ロータリーエバポレーターを用い、減圧下に溶媒および未反応の原料を除去し、生成物2833gを得た。生成物は、下記式(III)及び(IV)の構造を有し、分子数の比は(III)：(IV)=5：5であり、nの平均値は5.6であった。

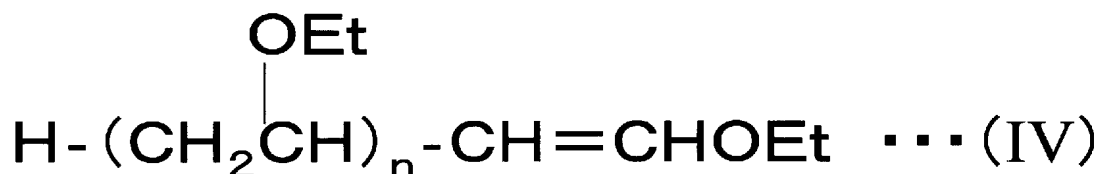
【0033】

【化5】



【0034】

【化6】



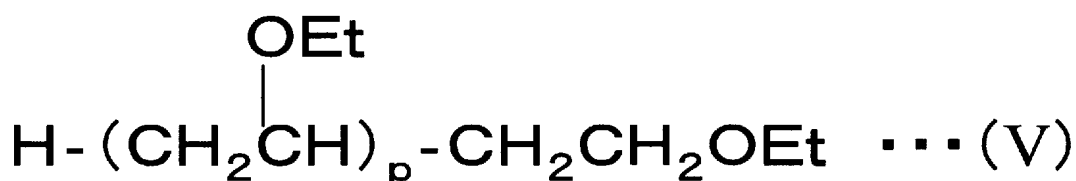
【0035】

(3) SUS-316L製の1リットルのオートクレーブに上記(2)で製造したオリゴマー200g、触媒調製例1で調製したラネーニッケル6.0g（エタノールの湿った状態で）および触媒調製例2で調製したゼオライト6.0gを入れた。オートクレーブ内に水素を導入して水素圧を981kPa（10kg/cm²）とし、約30秒間攪拌した後、脱圧した。再びオートクレーブ内に水素を導入して水素圧を981kPa（10kg/cm²）とし、約30秒間攪拌した後、脱圧した。再びオートクレーブ内に水素を導入して水素圧を981kPa（10kg/cm²）とし、約30秒間攪拌した後、脱圧した。

cm²)とし、約30秒間攪拌した後、脱圧した。この操作をさらに1回行った後、水素圧を2452kPa(25kg/cm²)とし、攪拌しながら30分で140℃に昇温し、同温度で2時間反応させた。昇温中および昇温後反応が起こり、水素圧の減少が認められた。なお、昇温に伴う圧力の増加、反応に伴う圧力の減少は適時減圧、加圧して水素圧を2452kPa(25kg/cm²)に調整して反応を行った。反応終了後、室温まで冷却した後減圧して常圧とした。ヘキサン100mlを加えた後30分静置し、触媒を沈降させ、反応液をデカンテーションにより除いた。ヘキサン溶液は反応液と合わせ、ろ紙を用いてろ過を行い、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下にヘキサン、水分等を除去した。収量は162gであった。原料アセタールは、式(V)で示されるエーテル化合物となり(Etはエチル基を示す)、その転化率は100%であった。なお、上記式(IV)のエチルビニルエーテルオリゴマーも、式(V)で示されるエーテル化合物となった。すなわち、式(II)において、R³とR⁴が共に水素、R⁵がエチル基、pは平均値で20、qは0のポリビニルエーテル(以下「PVE」という)であった。

【0036】

【化7】



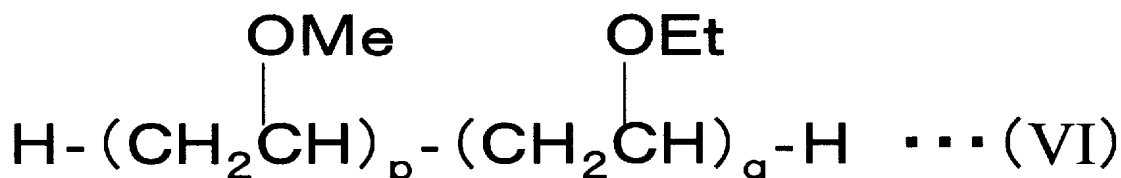
【0037】

製造例5～7(ポリビニルエーテル)

エチルビニルエーテルに代えて、エチルビニルエーテルとメチルビニルエーテルの混合物を、第2表に示す質量比で用いたこと以外は、製造例4と同様にしてPVEを製造した。各製造例におけるPVEの構造は、式(VI)に示されるものであり(Meはメチル基を示す)、p及びqについては第2表に示すとおりである。また、各PVEの物性を第2表に示す。

【0038】

【化8】



【0039】

【表 2】

第2表

		製造例4	製造例5	製造例6	製造例7
原料(g)	メチルビニルエーテル	0	90	88	98
	エチルビニルエーテル	100	10	12	2
p/p+q		0	0.18	0.23	1.0
動粘度 (mm ² /s)	40°C	325.2	155.2	62.7	313.7
	100°C	23.2	14.4	7.8	20.7
粘度指数		89	90	85	75
重量平均分子量		1700	900	500	1500
酸素原子含有量(質量%)		25	27	26	27

【0040】

実施例 1

基油として、製造例 3 で製造したポリアルキレングリコールエーテル（以下「PAG」という）と、炭化水素系冷媒（小池化学（株）製「CARE40」、プロパン 97.8 質量%、エタン 0.5 質量%、i-ブタン 1.2 質量%及び n-ブタン 0.5 質量%）を用いて、炭化水素冷媒の基油に対する溶解度及び二層分離温度を上記方法に従って測定した。また、該 PAG 50 g と該炭化水素系冷媒 100 g を混合して、冷凍機油組成物を調製し、上記方法にて潤滑性の試験を実施した。結果を第 3 表に示す。

【0041】

比較例 1

基油として鉱油（日本サン石油（株）製「スニソ 4 GSD」）を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、炭化水素冷媒の基油に対する溶解度、二層分離温度及び潤滑性の試験を実施した。結果を第 3 表に示す。

【0042】

比較例 2

第 3 表に示すように、基油として、製造例 1 にて製造した PAG を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、炭化水素冷媒の基油に対する溶解度、二層分離温度及び潤滑性の試験を実施した。結果を第 3 表に示す。

【0043】

実施例 2

第 3 表に示すように、基油として、製造例 2 にて製造した PAG を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、炭化水素冷媒の基油に対する溶解度、二層分離温度及び潤滑性の試験を実施した。結果を第 3 表に示す。

【表 3】

第3表

	基油	冷媒溶解度 (質量%)	二層分離温度		溶解粘度 (mm ² /s)	摩耗幅 (mm)
			高温側(°C)	低温側(°C)		
実施例1	製造例3のPAG	9	-50°C~50°Cの範囲で二層分離		7.0	0.74
比較例1	鉱油	53	50°C以上	-50°C以下	5.0	1.21
比較例2	製造例1のPAG	32	50°C以上	-50°C以下	2.6	1.11
実施例2	製造例2のPAG	16	-50°C~50°Cの範囲で二層分離		2.9	1.05

【0044】

実施例3～5及び比較例3

第4表に示すように、基油として、製造例4～7にて製造したPVEを用いたこと以外は、実施例1と同様に、炭化水素冷媒の基油に対する溶解度、二層分離温度及び潤滑性の試験を実施した。結果を第4表に示す。

【0045】

【表4】

第4表

	基油	冷媒溶解度 (質量%)	二層分離温度		溶解粘度 (mm ² /s)	摩耗幅 (mm)
			高温側(°C)	低温側(°C)		
実施例3	製造例5のPVE	37.5	-50°C~50°Cの範囲で二層分離		6.5	0.64
実施例4	製造例6のPVE	36	-50°C~50°Cの範囲で二層分離		4.0	0.91
実施例5	製造例7のPVE	32	-50°C~50°Cの範囲で二層分離		6.5	0.62
比較例3	製造例4のPVE	48.5	50°C以上	-50°C以下	7.0	0.77

【産業上の利用可能性】

【0046】

本発明の冷凍機油組成物によれば、冷凍機油と炭化水素系冷媒の相互の溶解性が適当であり、冷凍機油による潤滑が十分に行われ、かつ炭化水素系冷媒の使用量が従来のものより少なくても、十分に冷却することが可能となる。また本発明の潤滑油組成物は、種々の冷凍機に使用可能であり、特に、圧縮型冷凍機の圧縮式冷凍サイクルに好適に使用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 炭化水素系冷媒を主成分とする冷媒を用いた冷凍機油組成物であって、冷凍機油と炭化水素系冷媒の相互の溶解性が適当であり、冷凍機油の潤滑が十分に行われ、かつ炭化水素系冷媒の使用量が従来のものより少なくても、十分に冷却することのできる冷凍機油組成物を提供すること。

【解決手段】 (A)炭素数1～8の炭化水素化合物を主成分とする冷媒、(B)特定の構造をもつポリアルキレングリコールエーテル類及び／又は特定の構造をもつポリビニルエーテル類からなる基油を含有し、かつ40℃、1.2MPaにおける(B)基油に対する(A)冷媒の溶解度が40質量％以下であり、90℃、2.3MPaにおける冷凍機油組成物の溶解粘度が0.1mm²/s以上である冷凍機油組成物である。

【選択図】 なし

出願人履歴

0 0 0 1 8 3 6 4 6

19900808

新規登録

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

出光興産株式会社